



N° d'ordre : .....

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et**  
**de la Recherche Scientifique**

**Université de M'sila**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER**

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

**Abed Leila**

**THEME**

---

**Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétique des**  
**semi-conducteurs magnétiques dilues (DMS)  $Cd_{1-x}Fe_xSe$**

---

Soutenu le : 25/06/2013

Devant le jury composé de :

Promotion Juin 2013

Je dédie ce mémoire

*A mon père*

*A ma mère*

*A mon frère Saïd*

*A mes sœurs Azza , Wafa et son mari Houssine*

*A toute ma famille Abed*

*A mes amis*

*A tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près comme de loin.*

*Leila.*

**REMERCIEMENTS**

*Je tiens à remercier très vivement Monsieur Hakim BAAZIZ M.C.A à l'Université de M'Sila pour avoir proposé et dirigé mes travaux de recherche. Ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master. Merci aussi pour son attention et ses exigences pendant la période de rédaction du mémoire.*

*Je remercie madame Zoulikha CHARIFI professeur à l'Université M'sila pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire.*

*Je remercie Monsieur Mohamed BENHEMIDA M.C.A à l'Université de M'Sila pour m'avoir apporté son soutien et son aide durant l'exécution de mes travaux et pour avoir accepté de faire partie de ce jury en tant qu'examineur.*

*Je tiens à remercier tous les enseignants du département de physique qui ont contribué à ma formation par leurs conseils et leurs orientations.*

*Enfin, je ne saurais oublier de remercier tous mes collègues de la promotion 2013.*

**Leila**

*Juin 2013*

**Sommaire**

<b><i>Introduction générale</i></b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I: théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	
I.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	4
I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	6
I.3. L'approche de Hartree	8
I.4. L'approximation de Hartree-Fock	9
I.4.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange	10
I.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	11
I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
I.5.2. Approche de Kohn et Sham	14
I.5.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation	16
I.6. Les fonctionnelles de DFT	17
I.6.1. L'approche locale de la densité	17
I.6.2. L'introduction du spin dans l'approche locale de la densité	18
I.6.3. Schémas de paramétrisation de LSDA	19
I.6.3.1. Description d'un schéma de paramétrisation	19
I.6.3.1.a. La méthode $X\alpha$	19
I.6.3.1.b. L'approximation de Ceperley et Alder	20
I.6.3.1.c. L'approximation de Von Barth et Hedin	21
I.6.4. Approximation du Gradient généralisé (GGA)	22
I.7. L'auto-Cohérence dans les calculs	23
<b>Chapitre II : La méthode des ondes plane augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b>	
II.1. Introduction	25
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	26
II.3. La méthode de l'onde plane augmentée linéarisées (FPLAPW)	29
II.3.1. Les bases de (FP-LAPW)	29
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$	30
II.5. Constructions des fonctions radiales	31
II.5.1. Les fonctions radiales non radiales non relativistes	32
II.6. Résolution de l'équation de Poisson	33
II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	35

---

II.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples	35
II.7.2. Développement en orbital local	36
II.8. Traitement des effets de spin-orbite	37
II.9. Wien2k	37
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
III.1. Introduction	40
III.2. Détails de calculs	40
III.3. La structures cristallines des composés $CdSe$ , $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$ et $FeSe$	42
III.4. Les propriétés structurales	44
III.5. Les propriétés électroniques	49
III.5.1. La structure de bandes	49
III.5.2. Densité d'états électronique (DOS)	53
III.6. Les propriétés magnétiques	59
<b><i>Conclusion générale</i></b>	<b>61</b>
Références	

## **Introduction générale**

La recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur dans le monde de l'industrie actuelle. Un des meilleurs exemples qu'on peut donner est la prédiction de matériaux destinés à la spintronique ; cette branche de la physique, qui pourrait déclencher la prochaine révolution dans le monde de l'électronique, occupe une place prépondérante dans la société contemporaine et ses multiples usages ont un impact considérable sur notre quotidien.

La croissance exponentielle de la consommation des composants semi-conducteurs a nécessité l'exploration de nouveaux champs d'applications pour la recherche d'autres matériaux performants qui peuvent remplacer le silicium [1].

Avant l'apparition de la spintronique, le spin de l'électron a toujours été négligé dans l'électronique qui repose sur une propriété essentielle de l'électron : sa charge électrique et le courant qu'elle produit en se déplaçant.

La spintronique [2] permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron qui est son moment magnétique (ou "spin"). C'est une nouvelle technologie émergente permettant de nombreuses applications dans le domaine du stockage des données ; elle s'est développée après la découverte de la Magnétorésistance Géante (GMR) en 1988 [3] et elle est, aujourd'hui, en pleine expansion. Ses applications les plus directes se situent dans les domaines de la micro et nano électronique ; les dispositifs les plus représentatifs sont : l'utilisation de la GMR à la lecture des disques durs, les vannes de spin et les jonctions tunnel magnétiques (JTM) [4].

La spintronique a permis de donner naissance à plusieurs applications allant des disques durs des ordinateurs aux mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) tout en passant par des composants plus futuristes actuellement développés en laboratoire tel que le transistor de spin, la spin-LED ou la logique magnétique reprogrammable [2] ; elle a ainsi participé pleinement à la miniaturisation accrue de la microélectronique.

Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique.

Le domaine de la spintronique avec comme élément de base les semi-conducteurs est aujourd'hui une alternative pour la découverte de nouveaux effets physiques. Pour la réalisation de nouveaux dispositifs intégrés, le spin et la charge sont tous les deux pris en compte.

Depuis une dizaine d'années, beaucoup de chercheurs se sont investis dans la recherche et le développement des matériaux destinés à l'électronique polarisée en spin ou spintronique. Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) [5] forment une nouvelle classe de matériaux magnétiques, qui remplissent l'écart entre les ferromagnétiques et les semi-conducteurs. Il s'agit de semi-conducteurs (matrice hôte) dans lesquels des atomes magnétiques sont introduits (métaux de transition ou terres rares) en faible quantité (quelque % atomique). Ceci permet au semiconducteur hôte de gagner des propriétés magnétiques tout en gardant ses propriétés électriques.

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS : diluted magnetic semiconductors) [6], appelés aussi semiconducteurs semi-magnétiques, sont des matériaux semiconducteurs classiques (II-VI, IV-VI, III-V, IV et II-IV-VI<sub>2</sub>) dans lesquels une fraction des cations non magnétiques est remplacée par des ions magnétiques de métaux de transition ou des métaux des terres rares.

Les DMS ont un rôle très important dans l'injection de spin dans les semi-conducteurs; fonction qui ne peut pas être accomplie par un métal, mais ils permettent aussi de contrôler leurs propriétés magnétiques ou électriques avec l'application d'un champ électrique ou magnétique externe.

L'utilisation de simulations numériques permet désormais de comprendre des systèmes proches du réel ; en effet, leur caractère prédictif est aujourd'hui exploité par les expérimentateurs.

Dans ce contexte, cette mémoire est une contribution à la détermination des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués de type Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se (x= 0, 0.5, 1) par la méthode de simulations numériques ab-initio FP-LAPW.

Le présent manuscrit contient trois chapitres:

Dans le premier chapitre nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA).

dans le deuxième chapitre nous présentons la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW).

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs des propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau, module de rigidité et sa dérivée), et les propriétés électroniques tel que (structure des bandes, densité d'états

électronique) et les propriétés magnétiques (moments magnétiques totales) pour:  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.5, 1$ ).

Finalement on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

### I.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin:

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger [7]. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations rendant facile sa résolution. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (\text{I.1})$$

Dans laquelle  $\hat{H}_T$  représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps, la fonction d'onde  $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$  est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;  $\{\vec{R}_I\}$  et  $\{\vec{r}_i\}$  représentent les coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement et t est le temps.

Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde  $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$  dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (\text{I.2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par  $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\})$ .

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total,  $\hat{H}_T$ , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total,  $\hat{T}_T$ , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes,  $\hat{V}_T$  :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{I.3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total peut ainsi s'exprimer, plus précisément, selon l'équation :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{I.4})$$

Où  $\hat{T}_n$ ,  $\hat{T}_e$ ,  $\hat{V}_{n-e}$ ,  $\hat{V}_{e-e}$  et  $\hat{V}_{n-n}$  sont définis dans le système international d'unité (SI) comme suit :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{Énergie cinétique des N noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{Énergie cinétique des M électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron}$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.5})$$

Pour un système possédant  $N$  atomes et  $M$  électrons, le problème à traiter est à  $(N+M)$  particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement un nombre d'électrons de valence de l'ordre de  $10^{25}$  qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de  $10^{24}$  cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur les trois approximations suivantes :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- 2- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

## **I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer:**

L'approximation de Born-Oppenheimer [8], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab-initio, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport, masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion, est en effet toujours inférieure à  $5.10^{-4}$  et est ordinairement inférieure à  $10^{-5}$  (pour des atomes plus lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose, de ce fait, que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements nucléaires. en d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, qui est proportionnelle à l'inverse de la largeur de bande de transition électronique, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions c'est-à-dire l'inverse des fréquences de phonons. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions occupent durant leur mouvement.

Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables

électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux,  $(\Phi(\vec{R}))$ , et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons  $(\psi_R(\vec{r}))$  ; Soit :

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (\text{I.6})$$

Où  $\vec{R} = \{\vec{R}_i\}$  et  $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$  sont respectivement toutes les coordonnées nucléaires et électroniques.

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont 'privés de leur statut dynamique' et sont réduits à une charge positive 'externe' au nuage électronique. Le problème à (N+M) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel externe des noyaux.

L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types monoélectronique ( $T_e$  et  $V_{n-e}$ ) et biélectronique  $V_{e-e}$  :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (+ \hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste}) \quad (\text{I.7})$$

$$\hat{H}_e = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.8})$$

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permet de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, 'l'équation électronique' restant à résoudre est celle du problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu dans des calculs utilisant les moyens informatiques actuels. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont à considérer pour permettre la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

### I.3. L'approche de Hartree:

Partant du constat –presque trivial–qu' un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique:  $H_1^1$ . une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonction mono-électronique, la fonction d'onde électronique s'écrit:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.9})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_{eff}(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.10})$$

Dans ce qui suit les vecteurs  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}$  expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement. dans l'équation (I.10) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et  $V_{eff}(r)$  est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I.10) à une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau:

$$V_N = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r - R|} \quad (\text{I.11})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative  $\rho(r')$ . En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(r)$  provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par:

$$V_H(r) = -e \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (\text{I.12})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions:

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (I.13)$$

Il est important de signaler que le terme (I.10) est à un seul centre, en  $\mathbf{r}$ , alors que (I.12) est à deux centres, en  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$ . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

Les fonctions propres résultant de solution de l'équation (I.10) permettent de calculer une nouvelle densité électronique:

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r)^* \Psi_i(r) \quad (I.14)$$

La relation (densité-potential) est obtenue par l'équation de Poisson:

$$\Delta V_H(r) = -\rho(r) / \epsilon_0 \quad (I.15)$$

Où  $V_H(r)$  est le potentiel de Hartree en  $\mathbf{r}$  et  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique.  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente aux problèmes des systèmes électroniques.

#### I.4. L'approximation de Hartree-Fock:

Le système électronique dans l'approximation de Hartree [9] est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (I.16)$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b.  $\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N)$  est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-

électronique. Ceci est parce que électrons sont des Fermions (spin 1/2) et obéissent à une distribution de Fermi Dirac.

#### I.4.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange:

Le principe d'exclusion de Pauli est la conséquence directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle en est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin. Elle est illustrée par un espace (dont la forme reste à définir mais que nous considérons comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifié de trou de Fermi. C'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. de cet espace vide autour de l'électron une charge équivalente à  $+1/2e$  est exclue. ce trou qui accompagne l'électron dans son déplacement rend donc bien compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange:  $E_{ech}$ . Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment.  $E_{ech}$  est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de Hartree-Fock (HF).

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de presque toutes les méthodes de chimie quantique, ab-initio et semi-empiriques, d'où son succès confirmé dans ce domaine depuis plusieurs décennies [9]. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par un produit de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (I.9). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [10,11]. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme un produit de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de  $r_i$  modulées des poids  $\pm 1$  sont effectuées de manière à obéir au principe d'exclusion de Pauli (I.16).

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_N(r_2) \\ \Psi_1(r_N)\Psi_2(r_N)\dots\Psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_N] \quad (\text{I.17})$$

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r) + V_N(r) \Psi_i(r) + V_H(r) \Psi_i(r) - \sum_j \left[ \int \frac{dr'^3}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \right] \Psi_j(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.18})$$

Les équations de Hartree-Fock (I.18) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en  $\Psi_i$ : la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

### **I.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT):**

La détermination de la structure électronique et de ses propriétés reliées à la matière condensée représente un champ d'étude important dans la physique du solide, à cause du progrès réalisé dans les dernières années. ce progrès est dû, non seulement aux développements informatiques et technologiques, mais aussi à la formulation théorique et méthodologique du calcul de la structure électronique. ce dernier aspect a amélioré la compréhension de ce problème quantique à multi corps au sein de la théorie de la fonctionnelle densité DFT. à l'échelle quantique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) devient désormais un support incontournable à l'expérience, d'une part pour une meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques, d'autre part en se positionnant comme une force en matière de prédiction de nouveaux matériaux (compositions et propriétés).

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Lewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1927 [12,13]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est

calculée en supposant la densité électronique homogène. ce modèle, même amélioré par P. A. Dirac [14] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, J. C. Slater [15] a proposé un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme, améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou Xa, a été essentiellement utilisée dans la physique du solide. Pour la DFT, elle a véritablement débutée avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [16], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde à  $N_e$  électrons, définie sur un espace à  $3N_e$  dimensions, les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique  $\rho_e$  définie sur l'espace usuel  $\mathbb{R}^3$ . Ce qui permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Le principe de la DFT consiste donc, en une reformulation du problème quantique à N corps, en un problème monocorps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique.

La densité électronique  $\rho_e(r)$  étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire à la position  $r$  ; elle est définie comme suit:

$$\rho_e(r) \geq 0, \rho_e(r \rightarrow \infty) = 0, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho_e(r) dr = N_e \quad (\text{I.19})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, à été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).

### **I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:**

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn [16] ont établi une approche qui prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. Elle s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

1. Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental.

En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_e^{fond}$ . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

2. Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle  $E(\rho_e)$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho_e$ . La densité électronique qui minimise cette fonctionnelle est la densité électronique exacte de l'état fondamental  $\rho_e^{fond}$ .

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho_e] = F_{HK}[\rho_e] + \int V_{e-n}(r)\rho_e(r)dr \quad (I.20)$$

$$F_{HK}[\rho_e] = T[\rho_e] + V[\rho_e] \quad (I.21)$$

Avec  $F_{HK}[\rho_e]$  la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, composée de deux termes :  $T[\rho_e]$  l'énergie cinétique et  $V[\rho_e]$  l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho_e]$  existe pour tout système et qu'elle est universelle. Ce deuxième théorème ouvre la possibilité de calculer la densité électronique, et par suite l'énergie totale d'un système et ses propriétés à l'état fondamental, sans calculer la fonction d'onde multiélectronique.

Cependant, la difficulté n'est toujours pas écartée ; l'inexistence d'expression analytique de cette fonctionnelle  $F_{HK}[\rho_e]$  pour un système de  $N_e$  électrons limite

considérablement l'application de cette approche. Il est nécessaire de faire appel à d'autres approximations, conduisant aux équations de Kohn et Sham, qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

### I.5.2. Approche de Kohn et Sham:

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Walter Kohn et Lu Sham (KS) [17] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'idée de Kohn et Sham était de ramener le système de  $N_e$  électrons interagissant à un système fictif à  $N_e$  électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde  $\psi(r)$  à  $N_e$  électrons à un problème à  $N_e$  fonctions d'ondes monoélectroniques  $\phi(r)$ , appelées états de Kohn Sham (numériquement maniable) . On note  $T_{ind}[\rho_e]$  l'énergie cinétique du système à  $N_e$  électrons indépendants et  $V_{ind}[\rho_e]$ , l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree.

$$V_{ind}[\rho_e] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_e(r)\rho_e(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (I.22)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho_e] = T_{ind}[\rho_e] + V_{ind}[\rho_e] + E_{XC}[\rho_e] + \int V_{e-n}(r)\rho_e(r)dr \quad (I.23)$$

Avec  $E_{XC}[\rho_e]$  la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets « multiélectroniques ». On a :

$$E_{XC}[\rho_e] = T[\rho_e] - T_{ind}[\rho_e] + V[\rho_e] - V_{ind}[\rho_e] \quad (I.24)$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham était d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a comme inconnus dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (I.23), on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left( \frac{\delta T_{ind}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} + \int \frac{\rho_e(r') dr'}{|r-r'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} \right) \delta \rho_e(r) dr = 0 \quad (I.25)$$

Avec le nombre de particules constant, on a  $\int \delta \rho_e(r) dr = 0$ , le terme entre parenthèses de l'équation (II.25) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn Sham :

$$V_{eff}[\rho_e(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho_e(r)] \quad (I.26)$$

avec le potentiel de Hartree ;

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho_e(r') dr'}{|r-r'|} \quad (I.27)$$

et le potentiel d'échange et de corrélation défini par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} \quad (I.28)$$

Avec (I.25) et (I.26) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui représente le système des  $N_e$  équations de Schrödinger monoélectroniques débouchant sur les  $N_e$  états de Kohn Sham  $\phi_i(r)$  :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (I.29)$$

Avec  $\varepsilon_i$  les énergies de Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho_e(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(r)|^2 \quad (I.30)$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde  $\psi_e$  de  $N_e$  électrons du système.

### I.5.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation:

Comme nous l'avons précédemment évoqué, la fonctionnelle d'échange et corrélation regroupe tous les effets « multiélectroniques » du système de  $N_e$  électrons. Cette contribution provient de la nature purement quantique des électrons. La fonction d'onde d'un système de plusieurs électrons doit être antisymétrique lorsque l'on échange deux électrons l'un avec l'autre, car les électrons sont des fermions (spin demi-entier). L'antisymétrie de la fonction d'onde aboutit à l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être localisés au même endroit de l'espace. C'est le principe d'exclusion de Pauli, aussi appelé corrélation de Fermi. ceci réduit donc l'énergie coulombienne du système (interaction répulsive entre deux électrons). Cette réduction de l'énergie coulombienne est appelée l'énergie d'échange  $E_X$ . de même, il existe une corrélation entre les positions spatiales des électrons de spins opposés en raison de l'interaction coulombienne répulsive. c'est la corrélation de Coulomb, qui n'est pas pleinement prise en compte dans l'approximation de Hartree-Fock (fonction d'onde

antisymétrique approximée à un seul déterminant de Slater; l'électron ne voit que le champ moyen généré par les autres électrons et pas la répulsion dépendant des positions instantanées).

La différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie calculée dans l'approximation de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation  $E_C$  [18].

L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}$  s'écrit alors :

$$E_{XC} = E_X + E_c \quad (\text{I.31})$$

Au cours des dernières années, différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont vu le jour, nous allons présenter dans la suite quelques définitions des plus importantes.

## I.6. Les fonctionnelles de DFT:

La première fonctionnelle propre-DFT ayant permis la résolution du problème est l'approximation locale (LSDA :local spin density approximation). Elle est en fait basée sur des idées de Félix Bloch [19] considérant une statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange. Ces développements ont été ensuite étendus à la prise en compte de la corrélation.

### I.6.1. L'approche locale de la densité:

Dans une densité électronique variant (lentement.), Kohn et Sham ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation [19]:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \epsilon_{xc}(r) d^3r + \int [|\nabla\rho|^2] \epsilon_{xc}(r) d^3r \quad (\text{I.32})$$

Où  $\epsilon_{xc}(r)$  est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de  $\mathbf{r}$  ou la localité (contrairement à l'échange non local dans HF). La LDA consiste à considérer  $E_{xc}[\rho(r)]$  comme un

fonctionnel locale de la densité électronique  $\rho(r)$ , c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en  $\mathbf{r}$  :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{\text{hom}}[\rho(r)] \quad (\text{I.33})$$

Le terme en gradient au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur sont alors omis, conduisant à la formulation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \epsilon_{xc}(r) d^3r \quad (\text{I.34})$$

### I.6.2. L'introduction du spin dans l'approche locale de la densité:

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA où  $S$  désigne le spin électronique. L'introduction de dernier consiste à considérer deux populations  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin ( $\alpha$ ) pour l'échange et la corrélation :  $V_{xc}^\alpha(r)$  (ou  $\alpha$  désigne l'orientation  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ). Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. Le terme  $\epsilon_{xc}$  est maintenant fonction des deux spins :  $\epsilon_{xc}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)]$  Il existe pour cette énergie différents schémas de paramétrisation comme on le verra plus loin. Ainsi définit-on l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{I.35})$$

Ici  $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons Homogène.

### I.6.3. Schémas de para métrisation de LSDA:

Nous avons vu tout le long de cette section que dans son expression la DFT est exacte mais le potentiel effectif comprend le terme  $V_{xc}$  qui est loin d'être connu. Dans ce terme l'échange peut être connu exactement car il découle du principe d'exclusion de Pauli mais la corrélation ne peut être obtenue que par la para métrisation de résultats de calculs de type Monte-Carlo [20] ou dynamique moléculaire. C'est ce type de para métrisation qui distingue les fonctionnelles entre. Il existe différents schémas de para métrisation pour  $\epsilon_{xc} [\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$  tels que ceux anciens de Dirac [14] et Wigner [21] Ou d'autres plus récents, ex. la méthode  $X\alpha$  [15], Ceperley et Alder [22] Von Barth et Hedin [23,24] et Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [25]. Ils conduisent tous à des résultats similaires et obtenus avec une précision numérique de  $\epsilon_{xc}$  telle que le calcul du terme  $E_{xc}^{LSDA}$  est suffisamment fiable. Il est important de signaler que l'obtention de  $\epsilon_{xc} [\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$  ne fait pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de para métrisation.

#### I.6.3.1. Description d'un schéma de paramétrisation:

##### I.6.3.1.a. La méthode $X\alpha$ :

Cette approximation dite la méthode  $X\alpha$  a été formulé par Slater [15] en 1951. dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = -\frac{9}{4} \left( \frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{4/3}(r) d^3r \quad (I.36)$$

L'énergie d'échange  $E_{xc}[\rho]$  est donné ici comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  et contient un paramètre ajustable, ce paramètre  $\alpha$  a été optimisé empiriquement pour chaque atome pour le gaz d'électron homogène sa valeur exactement 3/2 avec la méthode  $X\alpha$ , Slater a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique  $\rho(r)$  le potentiel soit:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3} 6\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (\text{I.37})$$

### I.6.3.1.b. L'approximation de Ceperley et Alder:

Dans cette approximation l'énergie  $E_{x\alpha}[\rho]$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\epsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{I.38})$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.39})$$

Ce qui donne:

$$V_x = -\frac{C_x}{3} \rho^{-2/3} \quad (\text{I.40})$$

L'énergie de corrélation  $\epsilon_c(r)$  est paramétrée par Perdew et Zunger [22] par un calcul de Monté Carlo Ainsi en Posant:

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (\text{I.41})$$

$r_s$ : est le paramètre de séparation inter-électronique.

Pour  $r_s < 1$ :

$$V_C = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012r_s \ln(r_s) - 0.084r_s \quad (\text{I.42})$$

et pour  $r_s \geq 1$ :

$$V_C = -0.1243 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (\text{I.43})$$

**I.6.3.1.c. L'approximation de Von Barth et Hedin:**

Dans cette section nous illustrons ce qui précède en suivant le formalisme de Von Barth et Hedin [23,24] qui ont fourni l'un des premiers schémas de  $\epsilon_{xc} [\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$ .

L'énergie d'échange par particule conduit à l'expression d'un gaz avec spin polarisé:

$$E_x = -3 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left[ \rho_{\uparrow}^{4/3}, \rho_{\downarrow}^{4/3} \right] \quad (\text{I.44})$$

Où la densité globale  $\rho$  est la somme des densités des deux populations de spins:  $\rho \uparrow$  ( $up$ ) +  $\rho \downarrow$  ( $dn$ ). Nous venons de définir implicitement deux limites pour le gaz d'électrons: (i) le cas paramagnétique (ou  $\rho \uparrow = \rho \downarrow$ ), et (ii) le cas ferromagnétique (ou  $\rho \uparrow \neq \rho \downarrow$ ). Ceci exprimant l'échange  $\epsilon_x$ , la contribution due à la corrélation  $\epsilon_c$  doit être ajouté. Nous pouvons alors utiliser l'approximation suivante:

$$\epsilon_{xc} (\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) = \epsilon_x (\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) + \epsilon_c (\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{I.45})$$

En pratique, l'implémentation numérique fait appel à un développement supplémentaire [26]. La LSDA est une approximation ab-initio. Par construction elle est exacte pour les systèmes à distribution électronique homogène et une bonne approximation pour ceux où la variation de la densité électronique est suffisamment lente (systèmes électroniques itinérants). Néanmoins, il a été montré sur plusieurs exemples d'application depuis sa mise en place dans différentes méthodes de calcul, que la LSDA donne des résultats suffisamment fiables pour des systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement d'où son énorme succès.

Par ailleurs, la LSDA sur-évalue les énergies de liaison et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants, mais surtout elle viole plusieurs conditions de physique quantique dont la plus importante est celle appelée self-interaction (SIC). La LDA représente à l'évidence une approximation *grosso modo* de la DFT. Elle conduit parfois à une description médiocre des propriétés de certains systèmes (ex. l'état fondamental du fer est obtenu pour la phase cubique à faces centrées  $\gamma$  alors qu'il s'agit en fait de la phase cubique centrée  $\alpha$  connue à l'ambiante), surtout pour les actinides et les lanthanides. Néanmoins, le but poursuivi

est la modélisation des résultats obtenus des expériences. A cette fin, la théorie rest outil tant qualitatif (propriétés de liaison chimiques) que quantitatif (moment magnétique, champs hyperfins, ordres magnétiques, etc.) assez performant, dont l'amélioration des faiblesses restent un champ de recherche ouvert.

#### I.6.4. Approximation du Gradient généralisé (GGA):

Pour améliorer certains nombres de problèmes de la LSDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du Gradient Généralisée (GGA, Generalized Gradient Approximation)

Cette approximation considère le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais, de manière plus générale, comme une fonction de la densité  $n(r)$  et de sa variation locale  $\nabla n(r)$ . Une première approche (Gradient Expansion Approximation GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al. [27]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats.

La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées.

Le terme  $E_{xc}$  s'écrit alors sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r) f_{xc}[n(r), \nabla n(r)] d^3 r \quad (\text{I.46})$$

Où  $f_{xc}(n(r), \nabla n(r))$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Comme  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$  en LDA et LSDA est paramétrée sous forme analytique, il existe de très nombreuses paramétrisations de la fonction  $f_{xc}$  en GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Langreth et Mehl [28], Lee, Yang et Par (LYP) [29], Becke (B88) [30], Perdew et Wang (PW91) [31] et Perdew, Burke et Ernzerhof [32].

Comparée aux résultats obtenus via la LDA, la GGA rend plus souples les liaisons et tend à améliorer les énergies totales et les barrières énergétiques.

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue comme méthode fournissant de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques.

### I.7. L'auto-cohérence dans les calculs:

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Fig.I.1. On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficient d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.47)$$

i : représente la  $i^{eme}$  itération.

$\alpha$  : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

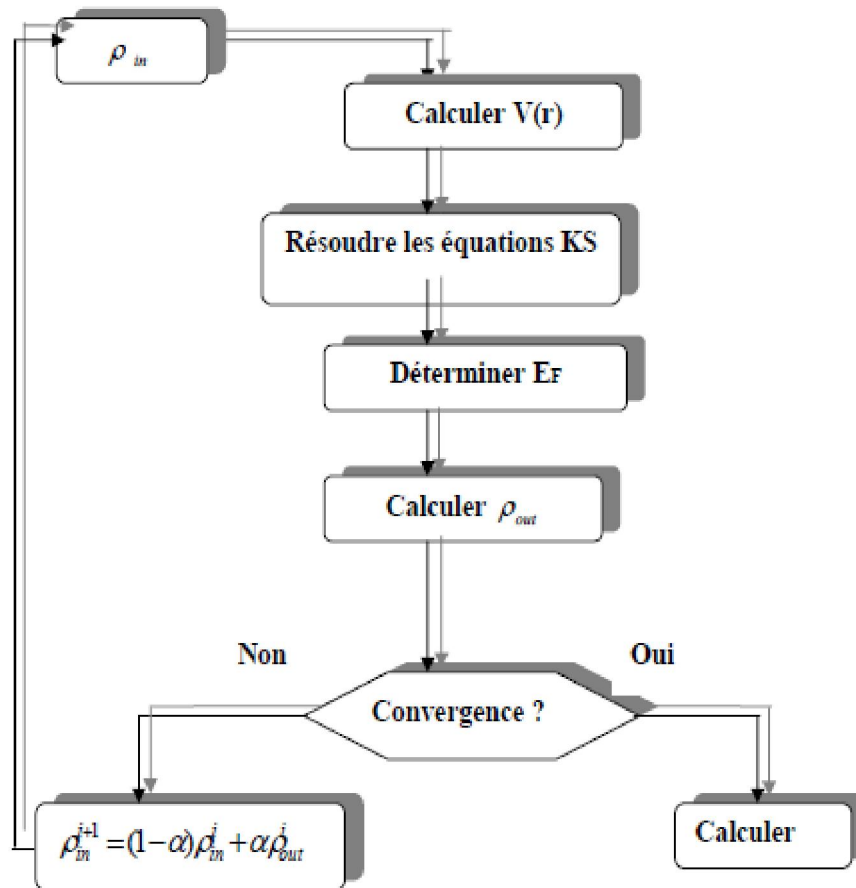


Fig. I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

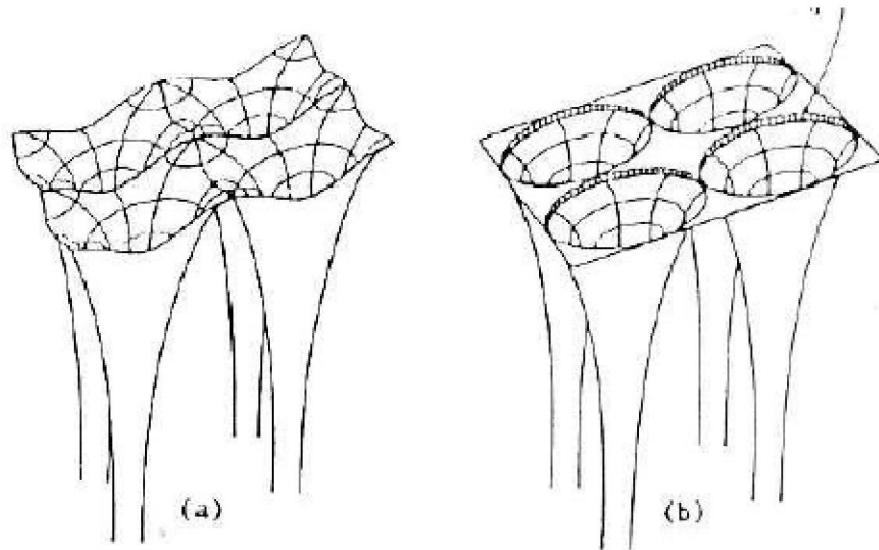
## II.1. Introduction:

En 1937, Slater [33] a développé la méthode de l'onde plane augmentée (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [34]. Cette méthode devienne la Méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-Tin. ce potentiel est représenté dans Fig. II.1 et Fig. II.2 selon cette approximation, le Potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon  $r_s$  [ $U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$ ], et assumé constant à l'extérieur [ $U(\vec{r}) = U_0$ ]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que  $U_0$  soit nulle [ $U_0 = 0$ ]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Avec  $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la Méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).



**Fig. II.1 :** Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:  
(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

## II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Fig. II.2): Région de cœur et région interstitielle ; la région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'onde sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})} \dots r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \dots r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques.

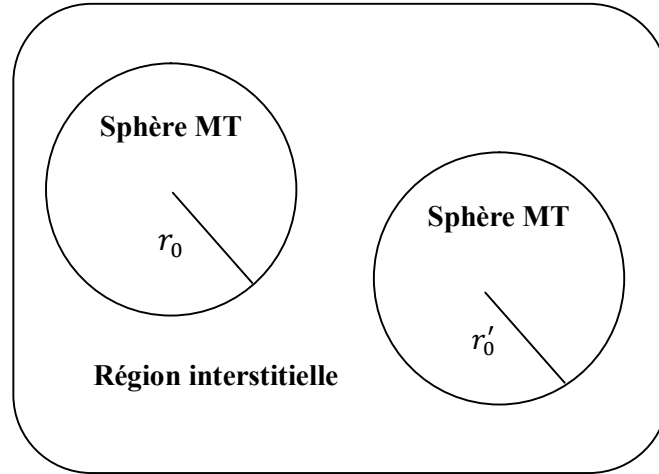
$C_G$  : Coefficients de développement.

$U_l(r)$  : La solution régulière de l'équation suivante [35] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Où  $E_l$  : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.



**Figure II.2:** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [36].

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [33] comme la montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

$U_1, U_2$  : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

*Slater* a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les Ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas potentiel sphérique. Donc il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau[33]. Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans Les régions interstitielles. Ainsi après quelques calculs algébriques [35], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.5})$$

$j_l$  : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont Complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie  $E_l$  sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales pour l'énergie  $E_l$ .

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  est égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie ,la fonction  $U_l(r)$  qui apparaît dans l'équation (II.4) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et Les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la Méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [34], ainsi que celui de Koelling et Abrman[37]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à L'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l$  par rapport à l'énergie.

### II.3. La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW):

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

#### II.3.1. Les bases de (FP-LAPW):

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des Fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.6})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \dots r > r_0 \\ \sum_{lm} \left( A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right) Y_{lm}(r) \dots r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Où

$A_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$

$B_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  [36] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II. 8})$$

Avec  $O((E - E_l)^2)$  dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O(E - E_l)^4$ . Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_l$ . dans le cas le l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

#### **II.4. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ :**

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et dans les bandes d'énergie est de l'ordre de  $O(E - E_l)^4$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de  $E_l$ . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère  $l$  de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égale à l'énergie de l'état du cœur.

## **II.5. Constructions des fonctions radiales:**

Dans la méthode (FP-LAPW) Les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)$  sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes Planes.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1- les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$
- 2- les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfirent aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure  $l_{\max}$  de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes  $G_{\max}$ .

### II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.9})$$

Où  $V(r)$  : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l$  d'après [35] est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.10})$$

La normalisation de  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  de d'après [31] est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II.11})$$

Avec le choix de la norme  $\left\| \dot{U}_l \right\|$  permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de L'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de Linéarisation sont acceptables selon Anderson [34].

$$\left\| \dot{U}_l \right\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II.12})$$

Où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et  $E$  l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée, séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la Méthode quadratique).

3- On réduit la taille de la sphère. Donc on réduit la norme de la dérivée.

## II.6. Résolution de l'équation de Poisson:

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le Potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien on a:

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [38] et Weinert [39] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes :

1- la densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.

2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement de charges dans cette région, mais aussi des charges dans la région de cœur. La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme Suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II.14})$$

Le développement de la fonction de Bessel  $J_l$  permet de calculer les ondes planes  $e^{i\vec{G}\vec{r}}$

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}r) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}R)}{G} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

Alors :

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}r_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l \left( \vec{G} \left\| \vec{r} - \vec{r}_\alpha \right\| \right) Y_{lm}^* (\vec{G}) Y_{lm} (\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (\text{II.16})$$

Où  $r$  : est la coordonnée radiale.

$r_\alpha$  : est la position de la sphère  $\alpha$

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{II.17})$$

En intégrant l'équation (II.17), on trouve :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{pw}(r) K_v(r) \quad (\text{II.18})$$

Où :  $V_{PW}$  Le potentiel interstitiel.

Soit:

$$V_{PW}(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II.19})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right] + \frac{4\alpha}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + \right. \\ \left. r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.20})$$

Où  $\rho_v(r)$  : sont les parties radiales de la densité de charge.

## II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW):

L'énergie de linéarisation  $E_l$  est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de  $E_l$ , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux Moyens :

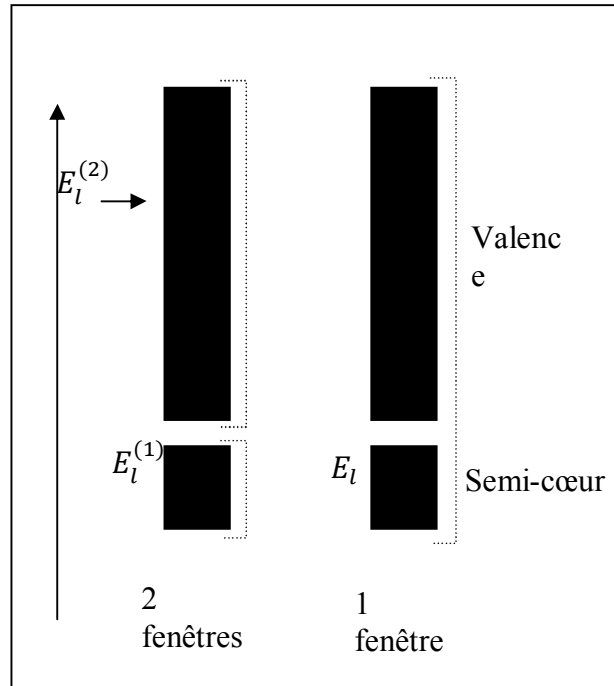
L'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

### II.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui Consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [34]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Fig. II.3.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW Indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  sont Orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



**Figure II.3:** Les fenêtres d'énergies multiples

### II.7.2. Développement en orbitales locales:

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda[40], Perta [41], smrka [42], Shaughnessy [43] et Singh [44] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes.

La fonction propre à la forme suivante :

$$\phi_{lm} = \left[ A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.21})$$

Où  $C_{lm}$  : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  .

## II.8. Traitement des effets de spin-orbite:

Dans l'étude non relativiste Le terme spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme Suit : [45]

$$\begin{aligned} \left\langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \right\rangle = \sum_{lm'l'm'} \left[ A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \left\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle \right] + \\ B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \left\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \left\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle + \\ B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \left\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle \end{aligned} \quad (II.22)$$

$$\text{Avec } \left\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle = 4\pi\sigma_{ll'} \left( \chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'} \right) \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (II.23)$$

Où  $P_l$  est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$  et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

## II.9. Wien2k:

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [46]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

**NN:** C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART:** un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY:** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du Réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN:** Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brillouin.

**DSTART:** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de Convergence Soit vérifié. ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0 :** Génère le potentiel à partir de la densité.

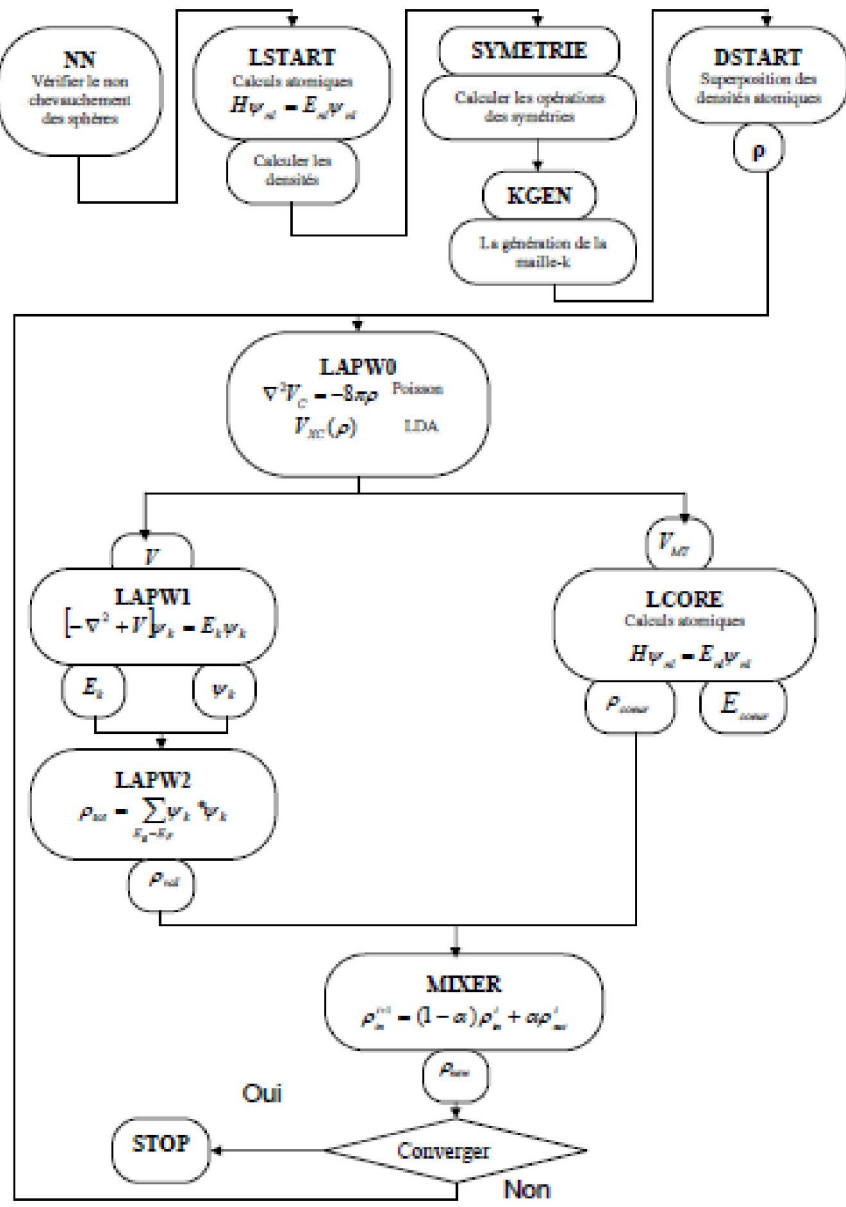
**LAPW1 :** Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2 :** Calcul les densités de valence.

**LCORE :** Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER :** Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Fig. II.4



FigureII. 4 : la structure de programme Wien2k

### III.1. Introduction:

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs dilués (DMS):  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.5, \text{ et } 1$ ) par simulation numérique. Il s'agit de modéliser la structure et les interactions dominantes et de choisir l'algorithme approprié pour réaliser cette étude.

Nous présentons les résultats obtenus pour les alliages :  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  et on compare avec d'autres travaux ab-initio et expérimentaux. Nous avons utilisé le code (wien2k) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel total (FP-LAPW), dans son cas non relativistes. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée GGA.

### III.2. Détails de calculs:

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab-initio WIEN2K [46]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW).

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof [32].

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon  $R_{mt}$
- La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure)  $L_{\max} = 10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure)  $R_{mt}^{\min} * K_{\max}$  (Ou  $R_{mt}^{\min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT,  $K_{\max}$  est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants:

- Les rayons de Muffin-tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de ( $R_{mt}$ ) que nous avons utilisé pour Cd, Fe, Se représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).

2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

- Le paramètre de coupure  $R_{mt}^{min} * K_{max}$ ,  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

-  $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

- Le nombre de points K considère dans la zone irréductible de Brillouin.

Le calcul a été effectuée d'une façon auto-cohérent en utilisant l'approximation GGA pour le potentiel d'échange-corrélation.

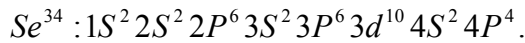
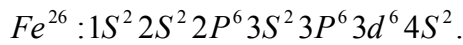
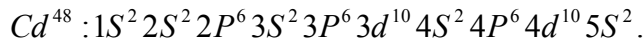
Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau III.1.

X	$Cd_{1-x}Fe_xSe$	$R_{mt} * K_{max}$	K points	$R_{mt}$ de Cd	$R_{mt}$ de Fe	$R_{mt}$ de Se
0	CdSe	8	1000	2.3	/	2.0
0.5	$Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$	7	600	2	1.90	2.1
1	FeSe	8	1000	/	2.0	2.3

**Tableau III.1.:** Les valeurs de  $R_{mt} * K_{max}$ , K points,  $R_{mt}$  de Cd, Fe, Se pour Les alliages :  $Cd_{1-x}Fe_xSe$

Les paramètres structuraux obtenus par optimisation géométrique sont utilisés dans les calculs.

La configuration électronique de chaque élément est :



### III.3. La structures cristallines des composés: *CdSe*, *Cd<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se* et *FeSe*:

Avant de présenter nos résultats, il convient de donner quelques détails des structures simulées. Le CdSe a une structure de type NaCl (B1) avec un groupe espace  $F\bar{4}3m$  (n= 216) dans lequel l'atome de Cd est situé à (0, 0,0) et l'atome Se à (0. 5, 0. 5, 0. 5), la valeur expérimentale de la constante du réseau est 5.646 Å [47] FigIII.a. pour simuler chaque composition de semiconducteurs magnétiques dilués CdSe à base de Fe, nous avons considéré huit atomes par super cellule standard 1×1×1 de CdSe dans la phase NaCl à symétrie cubique. Le cas correspondant à x=0, 5 est obtenu en remplaçant l'atome Cd sur le site vertex sans changer les positions des 2 autres atomes de Cd ni celles de Se. De cette façon, nous obtenons une structure cubique avec le groupe d'espace  $P\bar{4}3m$  (n=215) Fig. III.b

La structure cristalline de FeSe est une structure de type CsCl (B2), l'atome de Fe occupe les positions (0,0,0) et l'atome Se occupe les positions (0. 5, 0. 5, 0. 5) Fig. III.c.

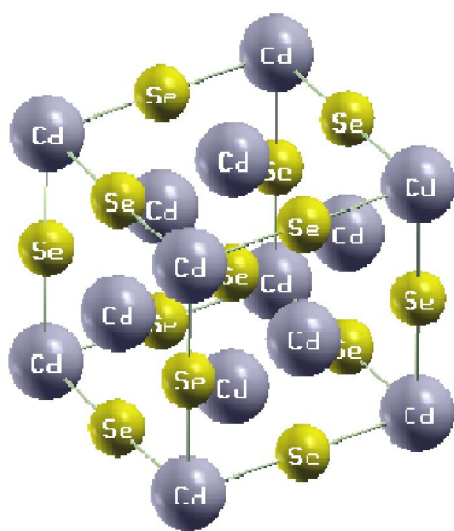


Fig .III.a

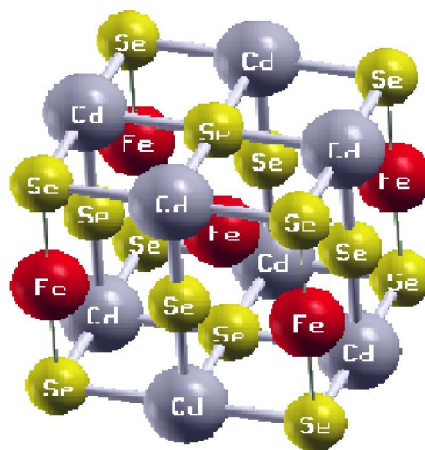


Fig .III.b

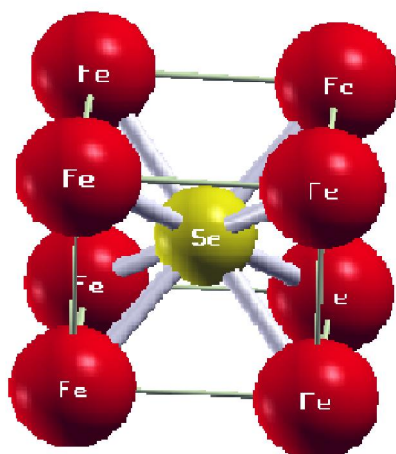


Fig .III.c

### III.4. Les Propriétés structurales:

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques, ...).

Pour déterminer les propriétés structurales à l'état d'équilibre du  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.5, \text{ et } 1$ ) (à savoir son paramètre de réseau  $a_0$ , son module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$  par rapport à la pression), on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau "a" au voisinage du paramètre expérimental  $a_0$  de la maille primitive, puis on a ajusté les valeurs obtenues par l'équation d'état de Murnaghan [48]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.  $B_0'$  est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

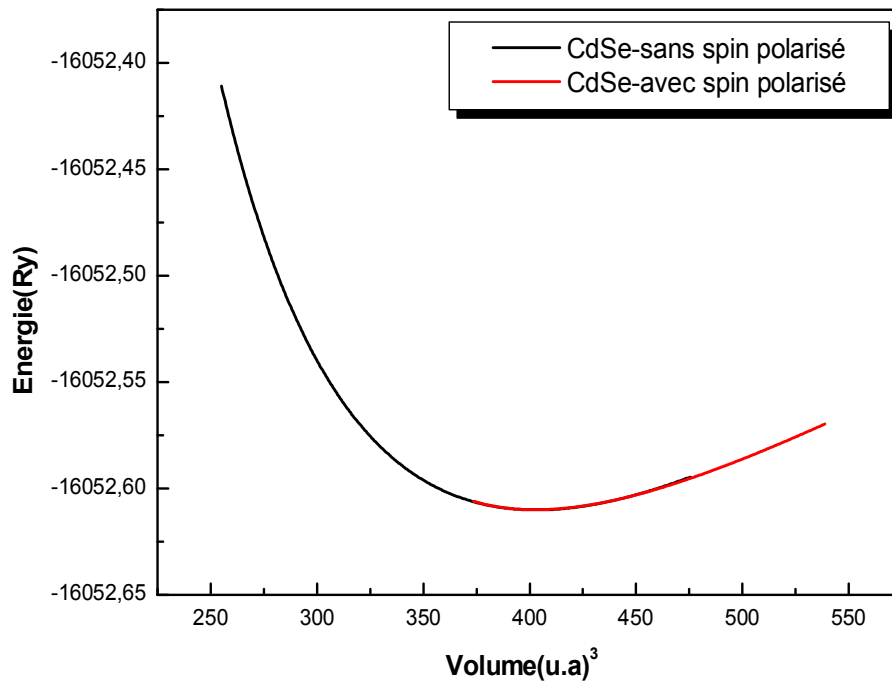
Le module de compressibilité (Bulk modulus ou module de rigidité) est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

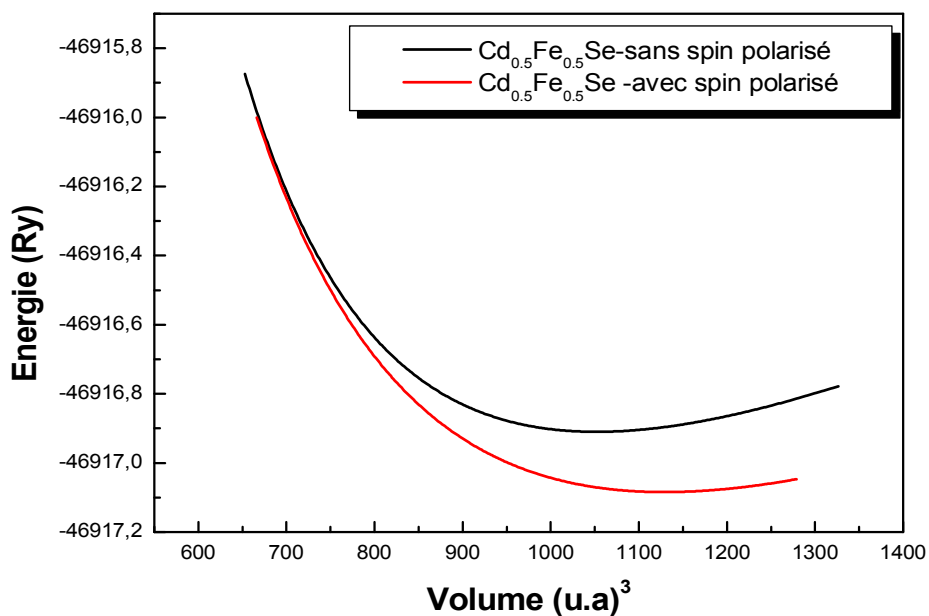
Cette grandeur mesure la résistance à une modification du volume dans les solides. La croissance de cette valeur est proportionnelle à la dureté du matériau. L'amplitude de  $B_0'$  est généralement utilisée pour décrire la variation de la dureté en fonction d'un changement du volume.

Afin d'étudier la stabilité des composés  $\text{CdSe}$ ,  $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}$  et  $\text{FeSe}$  nous avons effectué deux types de calcul. Le premier sans spin polarisé (matériaux non magnétique) et le deuxième avec spin polarisé.

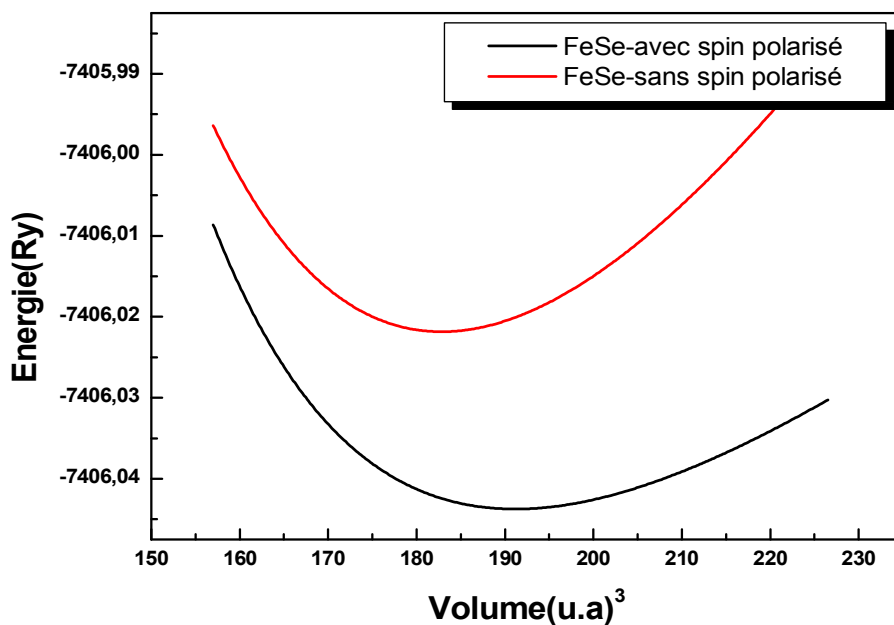
Dans les figures III.1. et III.2. et III.3. Ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés  $CdSe$ ,  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  et  $FeSe$  Sans et avec spin polarisé dans leur structure.



**Figure.III.1** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CdSe avec et sans spin polarisé.



**Figure.III.2** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du  $Cd_{0,5}Fe_{0,5}Se$  avec et sans spin polarisé.



**Figure.III.3** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du  $FeSe$  avec et sans spin polarisé.

A partir des figures III.2. et III.3. nous constatons que la phase la plus stable pour les deux composés est la phase magnétique (spin polarisé). Par contre en observant la figure III.1, on remarque que les deux courbes sont superposées. C.à.d. que le matériau est (non- magnétique).

Les paramètres structuraux tels que la constante du réseau, le module de compressibilité ainsi que l'énergie minimale obtenus lors des calculs sont donnés dans le tableau III.2.

La comparaison des propriétés structurales calculées dans notre travail avec d'autres calculs ab initio pour les composés  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0,5$ ) n'est pas possible en raison de l'absence de données publiées ; nous avons donc calculé la constante de réseau à partir de l'approximation du cristal virtuel (VCA) qui suppose qu'un semiconducteur ternaire est uniforme, cependant, l'effet des fluctuations dû à la composition  $x$  est inévitable. Généralement, on considère ces fluctuations comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche V.C.A [49].

Le composé ternaire  $Cd_xFe_{1-x}Se$  est constitué des molécules CdSe avec une fraction molaire  $x$  et des molécules FeSe avec une fraction  $(1-x)$ . Ainsi, la propriété physique peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires CdSe et FeSe .

La constante de réseau d'un ternaire peut être exprimée comme une combinaison linéaire des constantes de réseau des deux alliages binaires qui le constituent suivant la loi de Vegard [49].

$$a_{Cd_{1-x}Fe_xSe} = xa_{FeSe} + (1-x)a_{CdSe} \quad (III.3)$$

Où  $a_{FeSe} = 3.05 \text{ \AA}$  [50] et  $a_{CdSe} = 5.646 \text{ \AA}$  [47] sont les constantes de réseau des composés binaires FeSe et CdSe, respectivement.

X	$Cd_{1-x}Fe_xSe$		Nos résultats	Résultats théorique	Résultats expérimentaux
0	CdSe Avec spin polarisée	$a (A^\circ)$	6.2049		
		$\beta(GPa)$	45.9196		
		$\beta'$	4.1471		
		$E_{min}(Ry)$	-16052.610068		
	CdSe sans spin polarisée	$a (A^\circ)$	6.2049	5.646 [47]	
		$\beta(GPa)$	45.9196		
		$\beta'$	4.1471		
		$E_{min}(Ry)$	-16052.610068		
0.5	$Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$ Avec spin Polarisée	$a (A^\circ)$	5.5103	4.34	
		$\beta(GPa)$	67.1515		
		$\beta'$	3.8121		
		$E_{min}(Ry)$	-46917.084275		
	$Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$ sans spin polarisée	$a (A^\circ)$	5.3815	4.34	
		$\beta(GPa)$	80.0216		
		$\beta'$	4.2897		
		$E_{min}(Ry)$	-46916.909921		
1	FeSe Avec spin Polarisée	$a (A^\circ)$	3.0484	3.05 [50]	
		$\beta(GPa)$	93.6097		
		$\beta'$	7.2650		
		$E_{min}(Ry)$	-7406.043738		
	FeSe sans spin polarisée	$a (A^\circ)$	3.0034		
		$\beta(GPa)$	149.3314		
		$\beta'$	5.0217		
		$E_{min}(Ry)$	-7406.021845		

**Tableau.III.2:** le Paramètre du réseau  $a (A^\circ)$ , module de compressibilité  $\beta(GPa)$ , sa dérivée  $\beta'$  et l'énergie totale minimale  $E_{min}(Ry)$ .

En analysant le Tableau III.2. on constate que le paramètre du réseau augmente, l'énergie totale  $E$  et le module de compressibilité  $\beta$  diminuent lors de passage de l'état non magnétique vers un état magnétique pour les deux composés  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  et  $FeSe$ .

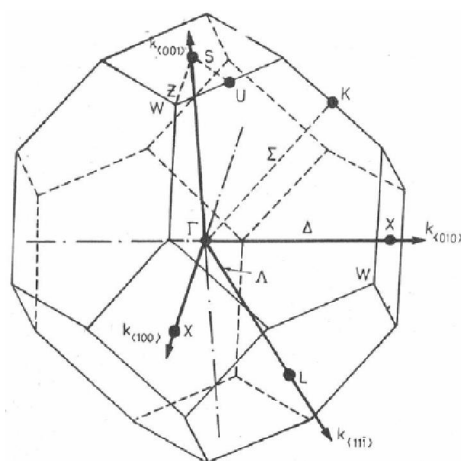
Pour le composé  $CdSe$  le paramètre du réseau, le module de compressibilité  $\beta$  et l'énergie totale  $E$  est le même lors de passage de l'état non magnétique vers un l'état magnétique.

### III.5. Les Propriétés électroniques:

#### III.5.1. La structure de bandes:

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergies possibles en fonction du vecteur d'onde caractérisant les électrons d'un solide de façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, séparées par des "bandes" d'énergie interdites. cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont considérées.

La première zone de Brillouin de la structure zinc blende est illustrée dans la figure III.4.



**Figure III.4** : Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.



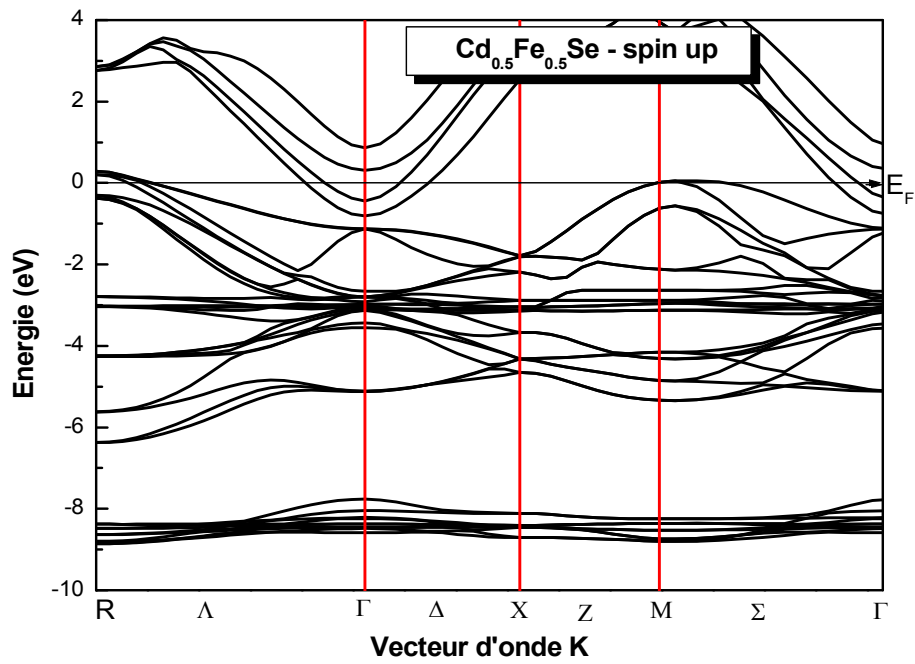


Figure.III.6 : La structure de bandes de l'alliage  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  avec spin polarisé "up" ( $\uparrow$ ).

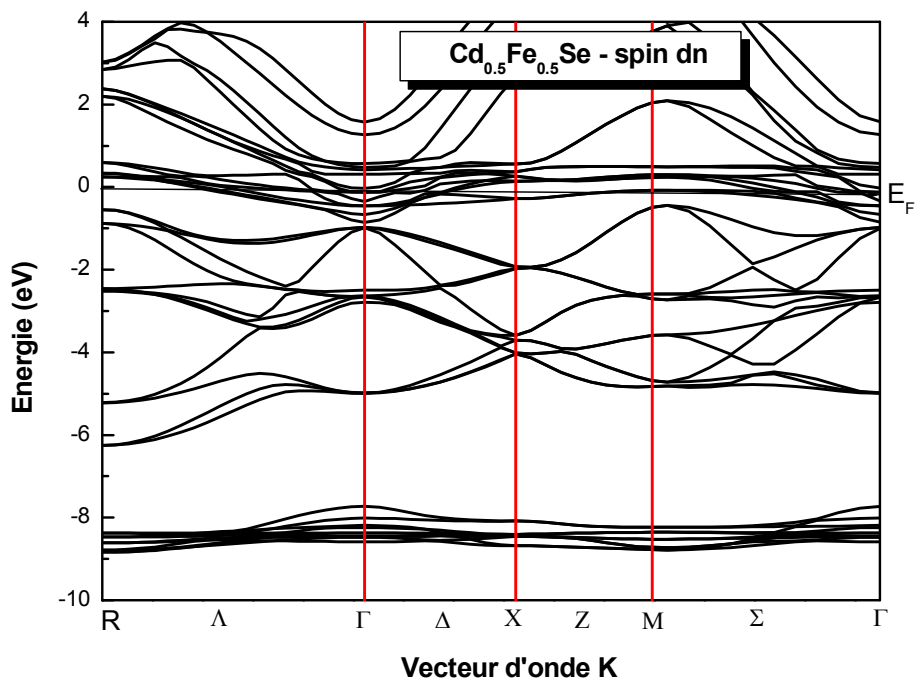


Figure.III.7 : La structure de bandes de l'alliage  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  avec spin polarisé "dn" ( $\downarrow$ ).

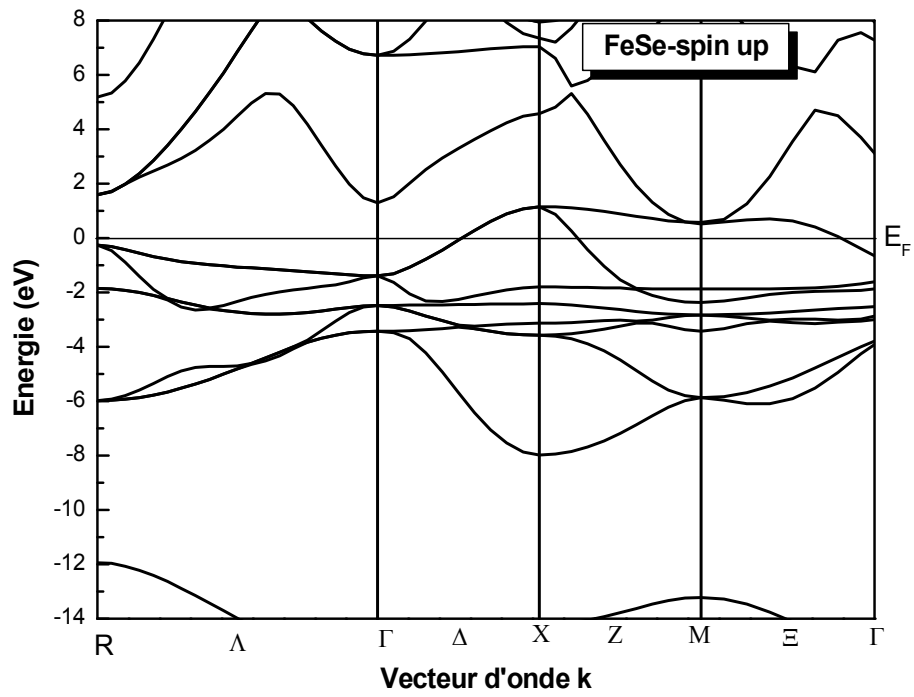


Figure.III.8 : La structure de bandes de *FeSe* avec spin polarisé "up" ( $\uparrow$ ).

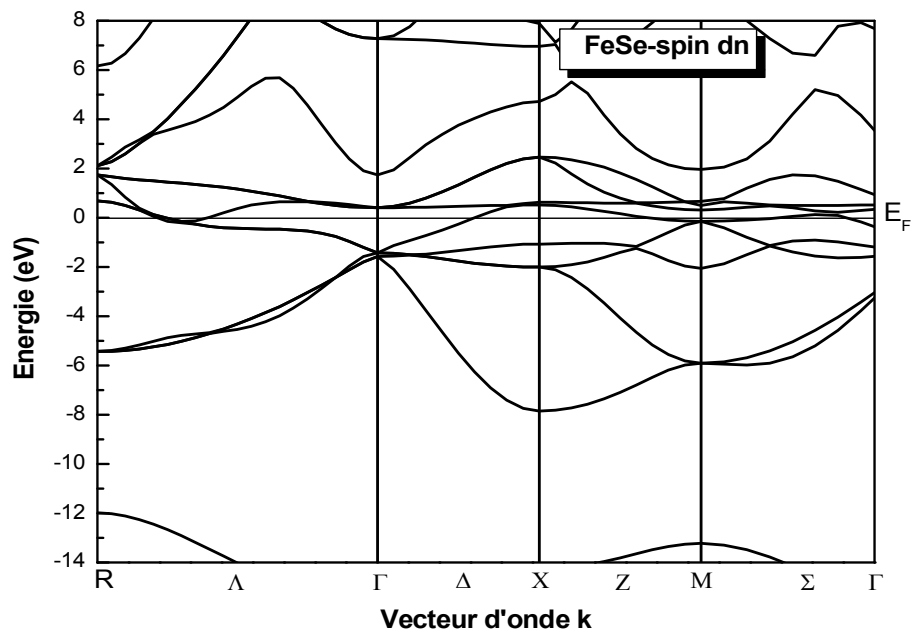


Figure.III.9 : La structure de bandes de *FeSe* avec spin polarisé "dn" ( $\downarrow$ ).

Pour le figure.III.5 (structure de bande de  $CdSe$  ) On remarque que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point  $\Gamma$  donc on conclut que ce matériau est un semiconducteur à gap d'énergie direct:

$$(\Gamma \rightarrow \Gamma).$$

Pour les figures (III.6-9) on remarquée l'absence du gap d'énergie dans les spectres énergétiques ce qui confirme que les composés  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  et  $FeSe$  sont des métaux.

### III.5.2. Densité d'états électronique (DOS):

Les courbes de densités d'états électroniques (DOS Densité Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. La densité d'état totale permet, par exemple, d'accéder aux propriétés de conduction électronique d'un matériau.

Les figures (III.10-16) représentent la densité d'états totale et partielle des composés:  $CdSe$  ,  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  et  $FeSe$  calculée par l'approximation GGA.

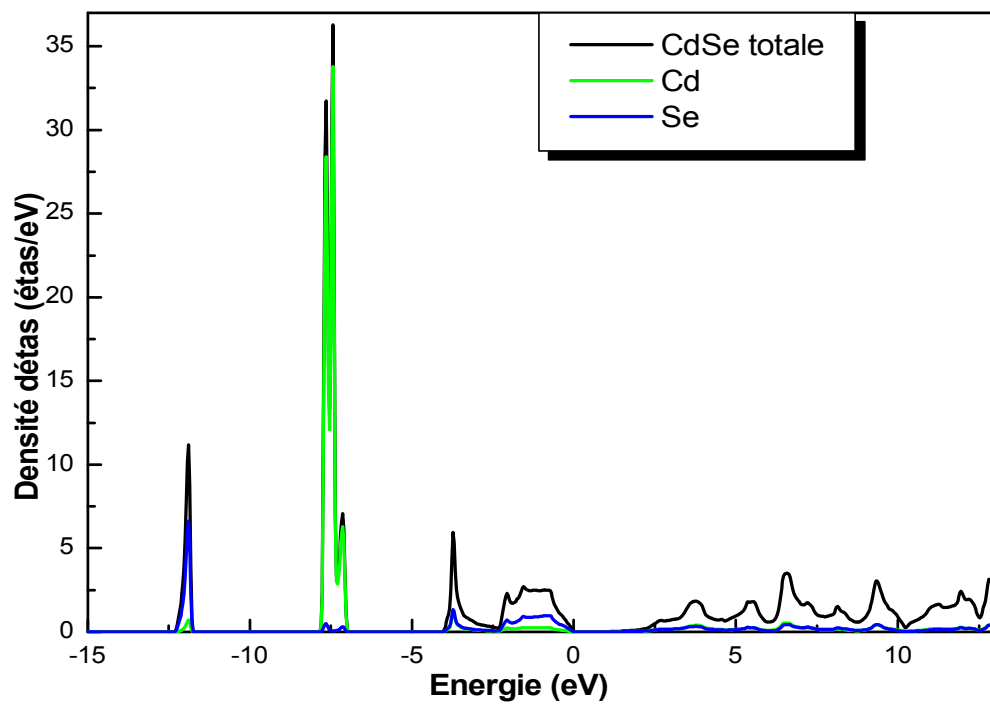


Figure.III.10 : La densité d'états totale et partielle de CdSe.

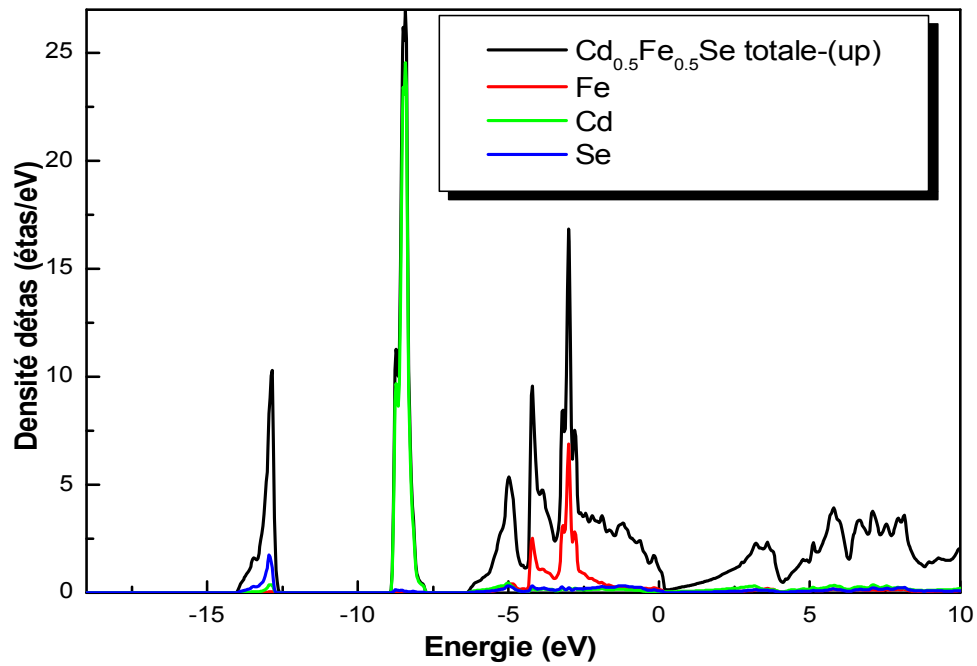


Figure.III.11 : La densité d'états totale et partielle de de l'alliage  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  avec spin polarisé "up" ( $\uparrow$ )

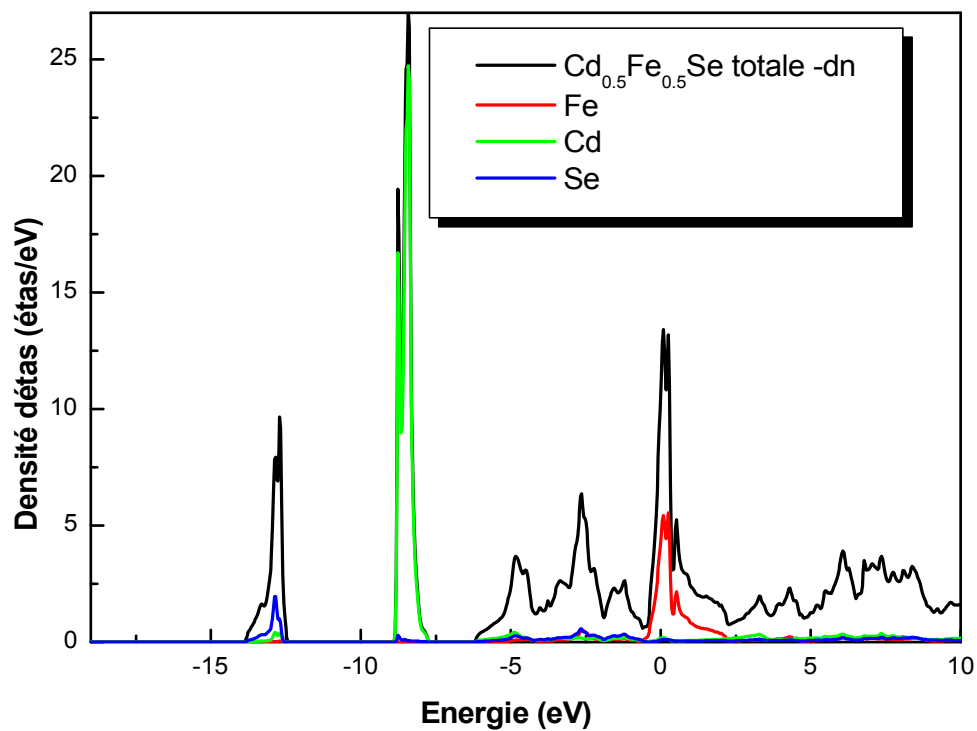


Figure.III.12 : La densité d'états totale et partielle de de l'alliage  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  avec spin polarisé "dn" ( $\downarrow$ ).

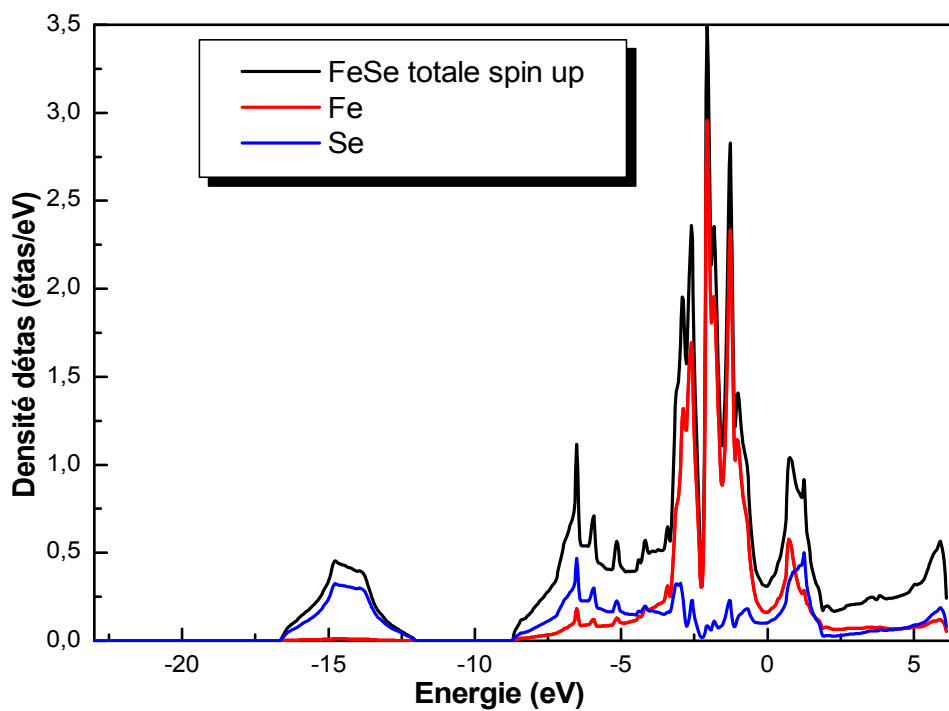


Figure.III.13 : La densité d'états totale et partielle de *FeSe* avec spin polarisé "up" (↑).

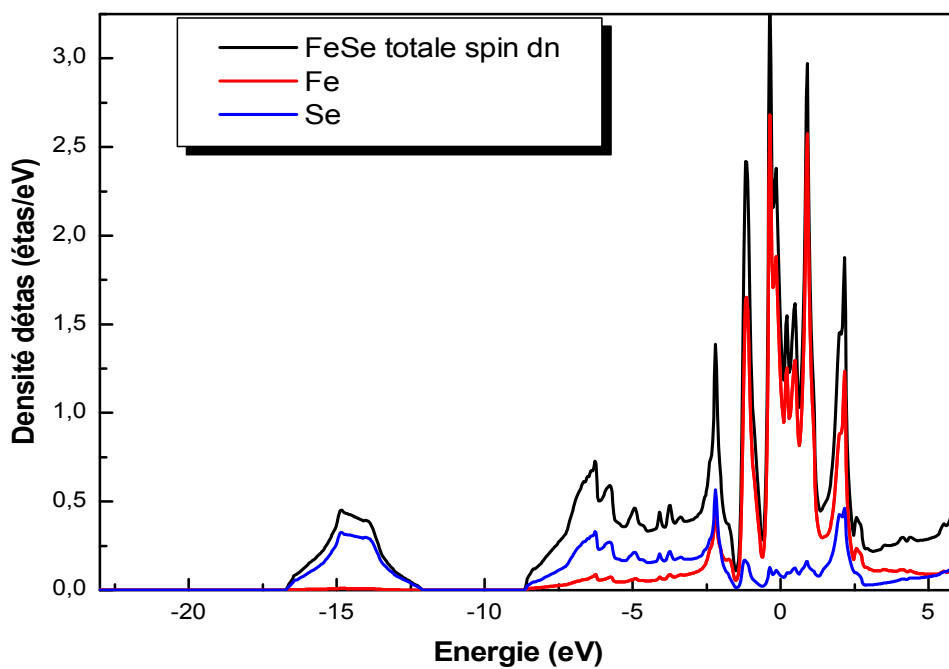


Figure.III.14 : La densité d'états totale et partielle de *FeSe* avec spin polarisé "dn" (↓).

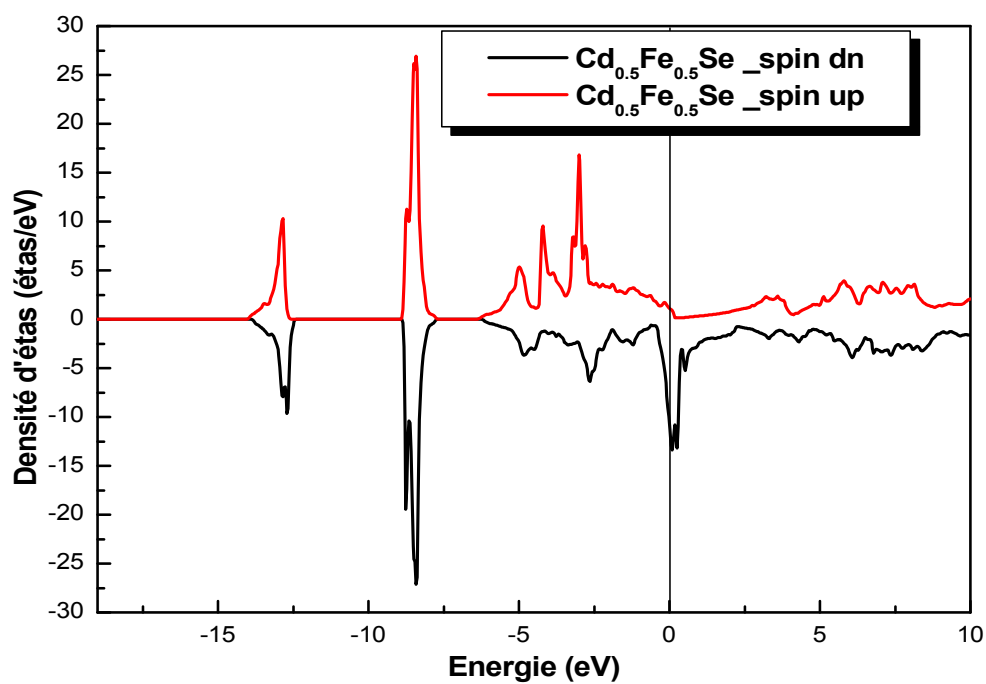


Figure.III.15 : La densité d'états totale de  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  avec spin polarisé "up" ( $\uparrow$ ) et "dn" ( $\downarrow$ ).

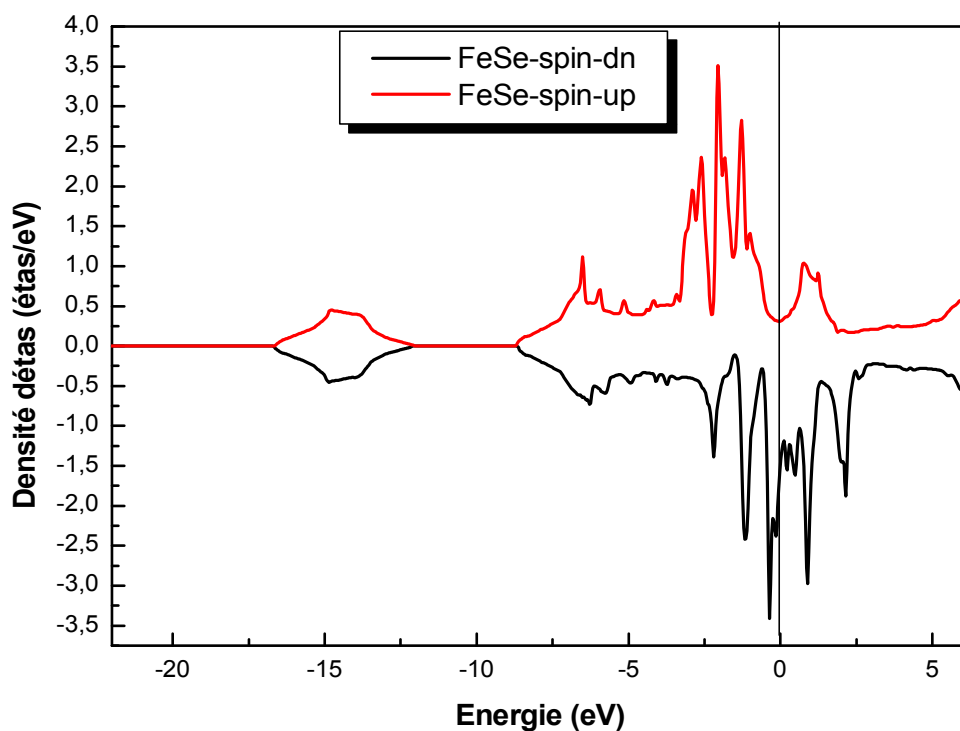


Figure.III.16 : La densité d'états totale de  $FeSe$  avec spin polarisé "up" ( $\uparrow$ ) et "dn" ( $\downarrow$ ).

A partir de la figure. III.10, on constate l'existence d'un gap d'énergie au niveau de Fermi et cela confirme les résultats trouvés dans la structure de bandes (Fig.III.5).

On not l'apparaissions d'un pic dans l'intervalle d'énergie]-10,-5[qui vient de la contribution de l'atome Cd, et un autre qui du à l'atome Se.

Par contre pour les bande de conduction ou observe une contribution similaire des deux atomes Cd et Se.

En analysons les figures .III.11- III.12 on a constate que pour  $x=0.5$  la présence des pics dans les intervalles d'énergies]-15,-10[,]-10,-5[persiste mais avec des hauteurs petites que ceux de CdSe. On remarque une fort contribution de l'atome de Fe autour du niveau de Fermi pour le spin ( $\downarrow$ ) et au dessous de niveau de Fermi pour le spin( $\uparrow$ ).

Pour l'alliage  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  , il n'y a pas de gap d'énergie. Par conséquent ce matériau est un métal (même résultat trouvé dans la structure de bandes).

En passant aux figures.III.13-III.14. on observe que l'allure de la densité d'états pour FeSe est différente de celles de CdSe et  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  ,on note aussi que le FeSe est un métal. Et pour les deux orientations de spin ( $\uparrow$ ) et ( $\downarrow$ ), la contribution la plus haute au dessous et autour de niveau de Fermi du à l'atome Fe.

Les figures.III.15 et III.16 représentent la variation de la densité totale en fonction de l'énergie pour le spin ( $\uparrow$ ) et ( $\downarrow$ ), on constate l'asymétrie de cette dernière.

Le tableau III.3 rassemble le niveau de Fermi ainsi que la densité d'états  $N(E_F)$  des l'alliage  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $x= 0.5 , 1$ ).

composés	Le niveau de fermi ( $E_F$ ) (RY)	La densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ (GGA)	
		$N(E_F)$ up	$N(E_F)$ dn
$Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$	0.43357	1.12	13.4
$FeSe$	0.75134	0.31	1.45

**Tableau .III.3. :** Les valeurs de niveau de fermi et la densité d'états au niveau de fermi  $N(E_F)$  pour les deux composants  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  et  $FeSe$ .

### III.6. Propriétés magnétiques:

La meilleure façon d'étudier les propriétés magnétiques est de calculer la densité d'états électronique (DOS). Un moment magnétique apparaît lorsque la densité de spin up ou down est majoritaire par rapport à l'autre. Pour cela, on a calculé d'abord l'énergie totale des composés  $Cd_{0,5}Fe_{0,5}Se$  et  $FeSe$

Le moment magnétique des métaux de transition, et plus particulièrement celui du fer, résulte de la différence de remplissage des bandes 3d de spins "up" ( $\uparrow$ ) et "down" ( $\downarrow$ ), ce qui conduit à des valeurs non entières du moment magnétique en magnétons de Bohr  $\mu_B$ , ( $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ ). [51]

Dans l'image planétaire de l'atome, les électrons sont soumis à deux mouvements : une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital  $\vec{l}$  et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin  $\vec{s}$ . Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux ( $\vec{L}$ ) ou de spins ( $\vec{S}$ ) non nuls.

Les propriétés magnétiques des composés résultent des interactions agissant sur les moments  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :  $\vec{m} = \vec{m}_l + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S}$  où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.

Le tableau III.4. Représente le moment magnétique totale et des atomes Fe, Se, Cd ainsi que le moment magnétique de la région interstitielle.

	$m_0 (\mu_B / f.u)$	$m_0$ d'interstitiale	$m_0$ de Fe	$m_0$ de Se	$m_0$ de Cd
	Nos calculs				
$Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$	3.37282	0.28029	3.37282	0.11356	0.00670
$FeSe$	1.88817	-0.00216	1.95299	-0.06265	/

**Tableau.III.4:** Les valeurs de moments magnétiques ( $m_0$ ) calculées pour  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  et  $FeSe$  et Fe, Se, Cd.

Nous avons étudié les propriétés magnétiques de l'alliage  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0, 0.5$ , et 1) le CdSe est un matériau non magnétique par contre les deux autres ont été trouvés comme des matériaux ferromagnétique avec un moment magnétique totale égal  $3.37282 \mu_B$  et  $1.8887 \mu_B$  pour  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  et  $FeSe$  respectivement.

## **Conclusion générale**

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales (constante de réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie) et les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états, le gap énergétique) et les propriétés magnétiques ((le moment magnétique) de semi-conducteurs magnétiques dilués de l'alliage  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0,0.5,1$ ).

Les calculs ont été effectués par la méthode des Ondes Planes Augmentées linearisées (FP-LAPW) dans le cadre de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K.

On a utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA), pour traiter le potentiel d'échange corrélation.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales des  $CdSe$  et  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  et  $FeSe$ . Les paramètres cristallins utilisés dans nos calculs ont été obtenus par une minimisation de l'énergie totale du système. On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée première  $B'$ .

Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques disponible.

Concernant les structures de bandes d'énergie calculées dans le cadre de l'approximation GGA, les résultats rencontrés se sont différentes. Nous avons constaté que le  $CdSe$  présentait un gap énergétique direct, donc ce composée est un semi-conducteur.

Pour le  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  et  $FeSe$ , il n' y a pas de gap énergétique donc ces composées se sont des métaux.

Nous avons calculée et analysé les densités d'états totales et partielles (DOS) de  $CdSe$  et  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  et  $FeSe$ , on remarque que l'atome Fe change les propriétés du semi-conducteur CdSe.

Le moment magnétique à été calculé pour l'alliage  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0,0.5, 1$ ), et malheureusement nos résultats reste prédictive à cause de l'absence de d'autres résultats théoriques et expérimentales.

## **Références**

- [1] G.E. Moore, Electronics Magazine, 38 (8) 114 (1965).
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Re. Mod. Phys, 76 (2) 323 (2004).
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro. P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett, 61 (21) 2472 (1988).
- [4] M. Julliere, Phys, Lett. A, 54 (3), 225 (1975).
- [5] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovsky, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama, Yoshida, V.A. Dinh, T. Fukuchima, H. Kizaki, R. Zeller, Rev, Mod. Phys, 82, 1633 (2010).
- [6] J. Kossut, W. Dobrowolski, Diluted Magnetic Semiconductors, Handbook of Magnetic Materials, K.H.J. Buschow, North Holland, ed, 7,231 (1993).
- [7] E. Schrödinger, Ann. physic, 79,361 (1926).
- [8] M. Born, R Oppenheimer, Ann. Physique, 84,457 (1927).
- [9] A. Szabo et N.S Ostende, Moderne Quantum chemistry :introduction to Advanced Electronic theory .Ed . Mc Graw – Hill – New York (1989).
- [10] D.R Hartree. Proc, cambri. Dge Phil. Soc.
- [11] J.V. Fock .Z.Phyaik
- [12] L.H.Thomas, Proc, Camb. Phyl, Roy, Soc, 23,542 (1927).
- [13] E.Fermi, Rend, Accad, Naz, Lincei, 6, 602 (1927).
- [14] P.A.M. Dirac, Proc, Camb, Phil, Roy,Soc,26,376 (1930).
- [15] J.C.Slater, phys. Rev, 81,385 (1951).
- [16] P.Hohenberg, W. kohn, phys .Rev .B, 136,864 (1964).
- [17] W.Kohn, L.J .Sham, Phys, Rev, 137,6 (1965 ).
- [18] M.C .Payne .M.P.Teter, D.C. Allan, T,A.Arias, J.D .Joannopoulos, Rev, Mod ,Phys, 64,145 (1992).
- [19] N.W.Ashcroft et N.D. Mermin, Solid State Physics, Ed. Holt – Saunders, Japan (1981).
- [20] D.M.Ceperly et B.J .Alder, Phys, Rev, Lett, 45,566 (1984).
- [21] E. Wigner, phys. Rev, 46, 1002 (1934).
- [22] J.P.Perdew, A .Zunge .Phys .Rev B23, 5048 (1981).

- [23] L. Hedin et B. I. Lundquist, *J.Phys .C4*, 2064(1971).
- [24] U.Von Barth et L.Hedin, *J.phys. C5*, 1629 (1972).
- [25] S.H .Vosko, L.Wilk et M.Nusair, *Can .J .Phys*, 58, 1200 (1980).
- [26] V.L.Morzzi, J.F.Janak et A.R.Williams, *calculated Electronic properties of metals*, Pergamon Press, New York (1978).
- [27] F. Herman, J.P.Van Dyke, I.P. Ortenburger *Phys.Rev. Lett* , 22,807 (1969).
- [28] D.C. Langreth, M.J .Meht *Phys, Rev*, B28, (1983) 1809.
- [29] C .Lee, W, Yang, R.G. Parr, *Phys .Rev*, B37, 785 (1988).
- [30] A.D .Becke, *Phys, Rev*, A38, 3098 (1988).
- [31] J.P.Perdew, Y, Wang, *Phys, Rev*, B45, 13244 (1992).
- [32] J.P.Perdew , K.Burke ,M.Ernzerhof , *Phys , Rev ,Lett* ,77,3865 ( 1996 ).
- [33] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [34] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [35] M. B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, . université de Tlemcen (2004) .
- [36] S.Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a Step-by-step introduction* (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.ULeuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4(2002).
- [37] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881 (1993).
- [38] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662 (1979).
- [39] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 2433 (1981).
- [40] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979)
- [41] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35, 62 (1985).
- [42] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34, 694 (1984).
- [43] G. R. Evans, M. I. Drby, *J. Phys. F* 14, 1671 (1987).
- [44] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 436388 (1991).

- [45] C. Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005).
- [46] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.17, Springer, Berlin (1982).
- [47] M. B. kanoun et w.sekkal, H.Aourag,G.Merrad. Physics Lettres A 272, 113-118. (2000).
- [48] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [49] Furdna,J. Appl .phys .64, R29 (1988).
- [50] Gul Rahman, In Gee Kim, Arthur J. Freeman, and J. Phys: Condens. Matter 24095502 (2012).
- [51] P. Mohn and K. Schwarz. Physica, 130B 26, 1985.

في هذا العمل قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنوية و الالكترونية والمغناطيسية للمركب  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $X= 0, 0.5$  et  $1$ ) في البنية المكعبة. الحسابات منجزة بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا التي تعتمد على نظرية دالية الكثافة. ثابت الشبكة و معامل الانضغاطية و الطاقة الكلية للمركب  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $X= 0, 0.5$  et  $1$ ) قد حسبت و وقورنت مع النتائج الموجودة نظريا و تجريبيا. لأجل دراسة الخصائص الالكترونية للسبيكة  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $X= 0, 0.5$  et  $1$ ) , درسنا بنية عصابات الطاقة وكذا كثافة الحالات من اجل ( $x=0.5$  و  $x=1$ ) وجدنا أن المركبات عبارة عن معادن إلا أن المركب  $CdSe$  عبارة عن نصف ناقل ووجدنا أيضا أن المركب  $FeSe$  والسبيكة  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  حديدية المغنطة مع عزم مغناطيسي محصور في المجال [4-2].

**الكلمات المفتاحية :** DFT , LAPW , الخواص المغناطيسية, أنصاف النواقل المخففة.

## Abstract

In this work we presented a theoretical study on structural and electronic, magnetic properties of compound:  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $X= 0, 0.5$  et  $1$ ) in the cubic structure .The calculations were performed by linearized augmented plane waves calculations based on density functional theory .The lattice parameters , bulk modules and the total energy of  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $X= 0, 0.5$  et  $1$ ) were calculated and compared with the available experimental and theoretical data .In order to study the electronic properties of  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $X= 0, 0.5$  et  $1$ ) alloys, we have investigated the band structure and density of states . For  $X= 0.5$  and  $X=1$ , the compounds have been found to be metals however  $CdSe$  is a semiconductor,  $FeSe$  and  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  have been found to be ferromagnetic with magnetic moments in the range [2-4].

**Key words:** DFT, LAPW, magnetic properties, semi-conductors dilated.

## Résumé

Dans ce travail nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales et électroniques, magnétiques de composé :  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $X= 0, 0.5$  et  $1$ ) dans la structure cubique. Les calculs ont été exécutés par la méthode des ondes planes augmentés linéarisés basés sur la théorie fonctionnelle de la densité. Le paramètre de réseaux, le module de compressibilité et l'énergie totale de  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $X= 0, 0.5$  et  $1$ ) ont été calculés et comparés aux données expérimentales et théoriques disponibles. Afin d'étudier les propriétés électroniques des alliages  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $X= 0, 0.5$  et  $1$ ), nous avons étudié la structure de bande et la densité d'états. Pour  $x=0.5$  et  $x=1$ , les composés se sont avérés des métaux cependant  $CdSe$  est un semi-conducteur,  $FeSe$  et  $Cd_{0.5}Fe_{0.5}Se$  sont avérés ferromagnétiques avec des moments magnétiques dans la gamme [2-4].

**Mots Clés:** DFT, LAPW, les propriétés magnétiques, semi-conducteurs dilués.